

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10180096 A**(43) Date of publication of application: **07.07.98**

(51) Int. Cl.

B01J 23/40
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/63

(21) Application number: **09053707**(22) Date of filing: **07.03.97**

(30) Priority: **30.08.96 JP 08231117**
01.11.96 JP 08291622

(71) Applicant: **CATALER KOGYO KK TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **AONO NORIHIKO**
TANAKA SEIJI
KASAHARA KOICHI
FURUYA HISANOBU
HAYASHI KOTARO
UENO HIDEAKI

(54) **CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the purifying performance of a catalyst at high temp. by incorporating silica doped anatase type titania obtd. by finely dispersing and holding a specified amt. of silica in anatase type titania particles into the heat resistant inorg. oxide layer of the catalyst for purification of exhaust gas with the oxide layer on the catalyst carrier.

SOLUTION: An Si-contg. compd. is mixed with a Ti-contg. compd. in a molecular state and the compds. are

converted into oxides so that 3-35wt.% silica is finely dispersed and held in anatase type titania particles. The resultant silica doped anatase type titania having 50-200m²/g BET specified surface area and ensuring 210% reduction of the BET specified surface area due to heat treatment at 800°C for 5hr in air is incorporated into the heat resistant inorg. oxide layer of a catalyst for purification of exhaust gas with the oxide layer contg. a catalytic component on the catalyst carrier. The catalyst is fit to remove harmful components contained in exhaust gas from a diesel engine.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-180096

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 0 1 J 23/40	Z A B	B 0 1 J 23/40	Z A B A
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94			1 0 4 Z
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 23/56	A

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-53707

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月7日

(31) 優先権主張番号 特願平8-231117

(32) 優先日 平8(1996) 8月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-291622

(32) 優先日 平8(1996) 11月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000104607
キャタラー工業株式会社
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 青野 紀彦
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ
ラー工業株式会社内

(72) 発明者 田中 精二
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ
ラー工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 長期にわたって触媒性能が維持できる触媒、また、パティキュレート、HC、CO、NO_xの浄化性能を長期にわたって維持できる触媒を提供すること。

【解決手段】 触媒支持体上に、触媒成分を含有する耐熱性無機酸化物層を有する排ガス浄化用触媒において、該耐熱性無機酸化物層は、珪素含有化合物とチタニウム含有化合物とが分子状態で酸化物とされた3～35重量%のシリカが微細にアナターゼ型チタニア粒子に分散保持されたシリカドーブアナターゼ型チタニアを含有していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒支持体上に触媒成分を含有する耐熱性無機酸化物層を有する排ガス浄化用触媒において、該耐熱性無機酸化物層は、珪素含有化合物とチタニウム含有化合物とが分子状態で混合された状態で酸化物とされた3～35重量%のシリカが微細にアナターゼ型チタニア粒子に分散保持されたシリカドーブアナターゼ型チタニアを含有していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアはBET比表面積が50～200m²/gであり、かつ空气中800℃で5時間の熱処理によるBET比表面積値の低下は10%以下である請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアは空气中800℃で5時間の熱処理によるX線解析の2θ=25°のピーク強度cpsの増加は1.5倍以内である請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記触媒成分は白金、パラジウム、ロジウムの少なくとも1種である請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 触媒支持体上に触媒成分を含有する耐熱性無機酸化物層を有する排ガス浄化用触媒において、該耐熱性無機酸化物層は、珪素含有化合物とチタニウム含有化合物とが分子状態で混合された状態で酸化物とされた3～35重量%のシリカが微細にアナターゼ型チタニア粒子に分散保持されたシリカドーブアナターゼ型チタニア層で形成され、該耐熱性無機酸化物層には白金、パラジウム、ロジウムの少なくとも1種の触媒成分を含有してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 ディーゼルエンジンから排出される排ガスを浄化する請求項5記載の排ガス浄化用触媒

【請求項7】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアはBET比表面積が50～200m²/gであり、かつ空气中800℃で5時間の熱処理によるBET比表面積値の低下は10%以下である請求項6記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項8】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアは空气中800℃で5時間の熱処理によるX線解析の2θ=25°のピーク強度cpsの増加は1.5倍以内である請求項6記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項9】 触媒支持体上に触媒成分を担持する耐熱性セラミックス層を有する排ガス浄化用触媒において、該耐熱性セラミックス層は、珪素含有化合物とチタニウム含有化合物とが分子状態で混合された状態で酸化物とされた3～35重量%のシリカが微細にアナターゼ型チタニア粒子に分散保持されたシリカドーブアナターゼ型チタニア粉末と針状酸化チタンとを有し、該針状酸化チタンは該耐熱性セラミックス層全体を100重量%としたとき5～80重量%を占めかつ該耐熱性セラミックス

層内でランダムに分散していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項10】 ディーゼルエンジンから排出される排ガスを浄化する請求項9記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項11】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアはBET比表面積が50～200m²/gであり、かつ空气中800℃で5時間の熱処理によるBET比表面積値の低下は10%以下である請求項10記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項12】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアは空气中800℃で5時間の熱処理によるX線解析の2θ=25°のピーク強度cpsの増加は1.5倍以内である請求項10記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項13】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニア粉末は平均粒径0.01～50μmでBET比表面積が50～200m²/gであり、前記針状酸化チタンは平均繊維径が0.01～1μm、繊維長0.5～30μmである請求項10記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項14】 触媒支持体上に触媒成分を担持する耐熱性セラミックス層を有する排ガス浄化用触媒において、

該耐熱性セラミックス層は、珪素含有化合物とチタニウム含有化合物とが分子状態で混合された状態で酸化物とされた3～35重量%のシリカが微細にアナターゼ型チタニア粒子に分散保持されたシリカドーブアナターゼ型チタニア粉末とゼオライトとを有し、該ゼオライトは該耐熱性セラミックス層全体を100重量%としたとき5～80重量%を占めかつ該耐熱性セラミックス層内でランダムに分散していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項15】 ディーゼルエンジンから排出される排ガスを浄化する請求項14記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項16】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアはBET比表面積が50～200m²/gであり、かつ空气中800℃で5時間の熱処理によるBET比表面積値の低下は10%以下である請求項15記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項17】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニアは空气中800℃で5時間の熱処理によるX線解析の2θ=25°のピーク強度cpsの増加は1.5倍以内である請求項15記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項18】 前記シリカドーブアナターゼ型チタニア粉末は平均粒径0.01～50μmでBET比表面積が50～200m²/gであり、前記ゼオライトはフェリエライト型、ペンタシル型(ZSM-5)、モルデナイト型、Y型ゼオライトであり、かつその平均粒径が0.1～50μmである請求項15記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項19】 前記触媒成分は白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムの少なくとも1種である請求項15

記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項20】 前記触媒成分は添加成分としてCs, W, Mo, V, Zr, Y, In, Ce, Pr, Cu, Ce, Au, Agの少なくとも一種を含む請求項19記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用触媒に関するものである。詳しくは、燃焼炉、ボイラ、内燃機関等から排出される排ガス、特にディーゼルエンジンからの排気ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等を除去する排ガス浄化用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、燃焼炉、ボイラ、内燃機関等からの排ガスの浄化においては、排ガス中に含まれるHCやCOを除去するために大きな比表面積を持つ耐熱性セラミックス粒子表面に触媒成分を担持させ触媒としている。触媒は排ガス中で使用されるため、排ガスの持つ高温に晒され、セラミックスの比表面積が低下したり、担持された触媒成分が粗大化し、触媒成分の実質表面積が減少し、触媒成分が低下する。このため排ガス中に晒されても長期間にわたって比表面積が低下せず、また、担持された触媒成分が粗大化しない、触媒性能の低下の少ない耐熱性セラミックスが求められている。

【0003】また、内燃機関からの排ガス中に含まれるHC、COやNOxを浄化するために触媒が使用されている。特に、ディーゼルエンジンでは排ガス中にパティキュレートが含まれ、このパティキュレートを確実に除去できる排ガス浄化触媒の開発が望まれている。現在までに開発されているパティキュレートを含有する排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型(触媒付きと触媒無し)と、オープン型SOF分解触媒とが知られている。

【0004】このうちトラップ型は、排気ガスに含まれるパティキュレートをトラップして排出を抑制するものであり、特に煤(ドライスツ)の比率の高い排気ガスに有効である。しかし、再生処理装置が必要となり、再生時の触媒担体の割れ、アッシュによる閉塞あるいはシステムが複雑になるなど、実用上多くの課題を残している。

【0005】一方オープン型SOF分解触媒は、例えば特公平3-38255号公報に開示されているように、活性アルミナなどの触媒担持層にガソリンエンジンなどの場合と同様に白金族金属などの酸化触媒を担持した触媒が使用されている。これによりCOやHCとともにパティキュレート中のSOFを酸化分解して浄化する。このオープン型SOF分解触媒は、ドライスツの除去率が低いという欠点があるが、ドライスツの量は燃焼条件や燃料自体の改良によって低減することが可能であ

り、かつ再生処理装置が不要という大きなメリットがあるため検討が進められている。

【0006】しかしながら、従来型の触媒を担持した排ガス浄化用触媒では、パティキュレートの排出量を低減させることは困難であった。すなわち、パティキュレートが発生するような高温の排ガス中では耐熱性無機酸化物層に含まれる無機酸化物のシンタリングや触媒金属Ptの被毒が起こり触媒性能が低下するという不具合が発生している。特開昭62-149338号、特開昭62-149339号公報には、活性アルミナをベースとした無機酸化物層の耐熱性を高めるため、金属アルコキシド法や共沈法を用いてアルミナ中にチタニアを微細に分散させた触媒が開示されている。しかしながら、アルミナをベースにした触媒は、硫黄化合物を吸収しやすいため、サルフェートを生成しやすい。従ってアルミナベースの触媒では、パティキュレートの抑制は不十分であり、前記公報でも評価項目となっていない。

【0007】一方、チタニアベースの触媒は硫黄化合物の吸着性が低く、そのまま排出されるので、サルフェートの生成が抑制されることが知られている。しかし、チタニアベースの触媒に対しても、耐熱性向上は必要であるが、その手法については知られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、長期にわたって触媒性能が維持できる触媒、また、パティキュレート、HC、CO、NOxの浄化性能を長期にわたって維持できる触媒を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、従来の触媒に比べ高温状態での触媒の浄化性能が保持でき耐久性の優れた触媒組成を見出し本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の排ガス浄化用触媒は、触媒支持体上に触媒成分を含有する耐熱性無機酸化物層を有する排ガス浄化用触媒であって、該耐熱性無機酸化物層は珪素含有化合物とチタニウム含有化合物とが分子状態で混合された状態で酸化物とされた3〜35重量%のシリカが微細にアナターゼ型チタニア粒子に分散保持されたシリカドーブアナターゼ型チタニアを含有していることを特徴とする。

【0010】このシリカドーブアナターゼ型チタニアは耐熱性に特に優れ、長期間の使用後においても高い比表面積値を持つ。また、触媒成分の粗大化が阻止され、長期間にわたって高い触媒性能が維持される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化用触媒は、耐熱性無機酸化物層が、3〜35重量%のシリカが微細にアナターゼ型チタニア粒子に分子状態で分散保持された状態で酸化物とされたシリカドーブアナターゼ型チタニ

10

20

30

40

50

アを含有しているものである。この耐熱性無機酸化物層が含有するシリカドーブアナターゼ型チタニアにはシリカが極く微細な原子オーダーのレベルで分散しているのが望ましい。これによりチタニア粒子がシンタリングを起こし、比表面積値が低下するのが防止される。このチタニア粒子中に含まれるシリカの添加量は3~35重量%である。添加量が3重量%未満であるとチタニアのシンタリングを防ぐ効果が得られず、35重量%を超えるとシンタリング抑制効果が向上しなくなるので好ましくない。

【0012】このようにシリカを原子レベルで高分散させる方法としては、たとえば、本発明で実施されているチタニウムのアルコキシドと珪素のアルコキシドとの混合物を加水分解によりチタニアに分散させる加水分解法等がある。なお、チタニアは、優れた耐SO_x性を持ちSO_xの多い排気ガス雰囲気中で、例えば、脱硝用に使われている。通常のシリカをドーブしていないチタニアは、500℃以下の定常条件では浄化能力を示すが、ディーゼルエンジン車のように排気ガス温度が500℃を超えるような条件下ではチタニアの粒子はシンタリングし浄化性能が著しく低下する。しかし本発明にかかるシリカドーブアナターゼ型チタニアは高温での結晶構造変化が少なく、耐熱性が高い。そのため、シンタリングが生じにくい。

【0013】耐熱性無機酸化物層には、他に針状酸化チタンを採用できる。針状酸化チタンは針状であるという形状により粉末状耐熱性無機酸化物粒子を一体的に固定する作用をなす。また、針状酸化チタン同士がランダムに絡み合い、比較的大きな気孔を形成する。この針状酸化チタンは平均繊維長が0.01~1μm、平均繊維長1~6μmであるのが好ましい。またBET比表面積は2~20m²/gが好ましい。また、針状酸化チタンは粉末状のチタニアと同様に耐SO_x性を持つ。そのためSO_xの多い排気ガス雰囲気中で針状酸化チタンを脱硝用にも使用することができる。

【0014】この針状酸化チタンの代わりにゼオライトを採用することもできる。このゼオライトも針状酸化チタンと同様に耐熱性無機酸化物層に添加されることにより、触媒の浄化性能を向上させるものである。耐熱性無機酸化物層を構成する粉末状耐熱性無機酸化物は実質的に触媒金属を担持するものであり、従来のものと同様に比表面積の大きな活性なものがよい。粉末状耐熱性無機酸化物の粒径としては、平均粒径0.01~5μmでBET比表面積が50~500m²/gであるものが好ましい。

【0015】この耐熱性無機酸化物層を触媒支持体に担持するには、耐熱性無機酸化物をスラリー化し、触媒支持体上にコートして形成するのが好ましい。スラリーを形成するときにバインダーとなるチタニアゾル、または、シリカゾルおよび硝酸アルミニウム、オキシ硝酸ジ

ルコニウムなどを混合してもよい。耐熱性無機酸化物層のコート量は触媒の単位容積1リットルあたり50~250gであることが好ましい。担持するチタニアのコート量が50g未満であると触媒性能が十分発揮できないので好ましくない。また、コート量が250gを超えると触媒金属の担持量を多くしなければならなくなり好ましくない。耐熱性無機酸化物層を構成するチタニアの平均粒径は、0.5~5μmの範囲であることが好ましく、コート層中でシリカを含むチタニアが40%以上であることが好ましい。

【0016】また、耐熱性無機酸化物層には、第3成分としてセシウム、タングステン、モリブデン、バナジウム、ジルコニウム、イットリウム、インジウム、セリウム、プラセオジウム、銅、コバルト、金、銀等のうち少なくとも一種を担持することで耐熱性をさらに向上し浄化性能を向上することができる。触媒成分の白金の担持量は、触媒の単位容積1リットルあたり0.01~5.0gであることが好ましい。該白金の担持量が5.0g/リットルを超えると、それ以上白金の担持量を増加させても活性向上はわずかで高価となる。特に、白金の担持量が0.02~3.0g/リットルである場合は、触媒活性とコストの面でより好ましい。

【0017】パラジウムの担持量は、触媒の単位容積1リットルあたり0.1~10.0gであることが好ましい。パラジウムの担持量が0.1g/リットル未満の場合、十分な触媒活性が得られないおそれがある。また、パラジウムの担持量が10.0g/リットルを超えると、それ以上パラジウムの担持量を増加させても活性向上はわずかで高価となる。特にパラジウムの担持量が0.5~5.0g/リットルである場合は、触媒活性とコストの面でより好ましい。また、パラジウムは、白金と併用して用いて浄化効果を高めることができる。

【0018】ロジウムの担持量は、触媒の単位容積1リットルあたり0.01~1.0gであることが好ましい。ロジウムの担持量が0.01g/リットル未満の場合、十分な触媒活性が得られないおそれがある。また、ロジウムの担持量が1.0g/リットルを超えると、それ以上ロジウムの担持量を増加させても活性向上はわずかで高価となる。特に、ロジウムの担持量が0.05~0.5g/リットルである場合は、触媒活性とコストの面でより好ましい。

【0019】また、上記の触媒金属は、シリカを含むチタニア粉末に予め担持して、耐熱性無機酸化物層を形成してもよい。予め担持することにより、耐熱性および耐被毒性の向上がもたらされる。本発明は、触媒成分を担持する耐熱性無機酸化物層にシリカドーブアナターゼ型チタニアを用いることで、高温になっても担持層がシンタリングにより粗大化しないため、耐熱性無機酸化物層の高い表面積を維持することにより、高い触媒性能が長期にわたって維持できる触媒である。

【0020】

【実施例】以下、実施例にしたがって詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定するものではない。

(シリカドーブチタニア粉末の調製) 四塩化チタンを二酸化チタン換算で80重量部分取し、イソプロピルアルコール500容量部の中に分散させた。次に、エチルシリケートをシリカ換算で12重量部分取し、前記アルコール溶液中に混合し、約1時間攪拌した。その後、攪拌を続けながら0.1Nの塩酸50容量部とイオン交換水450容量部からなる水溶液を毎分1mlの添加速度で加えた。この混合液は、加水分解反応によりシリカドーブチタニアの白色コロイドを生じる。一昼夜攪拌後2日間放置しコロイドを成長させた後、生成した白色沈殿を濾過する。

【0021】生成物は、120℃で水分を除去した後、700℃で1時間焼成した。得られた白色粉末(以下HSTと呼ぶ)の物性を調査した結果、比表面積90m²/g、平均粒子径0.5μm、X線回折(以下XRDと呼ぶ)ではアナターゼ型の二酸化チタン構造をとり、蛍光X線によるSiO₂の定量分析値は11wt%であった。

【0022】なお、この調製例は、アルコキシドの加水分解法により、ゾルゲル法を用いたが、この他に、CV法、共沈法、火炎法等による調製方法を用いてもよい。

(実施例1) セル数400セル/in²、直径117mm、長さ122mm(体積約1.3L)のコーディエライト製のモノリス支持体に調製例で調製したHST粉末50部、プロトン型の合成ゼオライトのモルデナイト(シリカアルミナ比約30)の粉末30部、石原産業製チタニアゾルSTS-01を(固形分換算で)20部、イオン交換水100部を混合し、ボールミルにて12時間粉碎した。このスラリーの平均粒子径は1.2μmであった。

【0023】このスラリーをモノリス支持体にコート後、100℃5時間で乾燥させ、250℃で3時間加熱し、600℃で焼成し、モノリス支持体上に、ゼオライトを含みチタニアを主成分とする耐熱性無機酸化物層を形成した。この耐熱性無機酸化物層のコート量は、支持体1リットルあたり150gであった(以下150g/Lと示す)。

【0024】続いて、該支持体を、白金アンミン水酸塩水溶液に浸漬した後、余分な水分を吹き払い250℃に加熱して白金塩を分解し、支持体1リットルあたり白金を1.5g(以下1.5g/Lと示す)を担持して表1に示す触媒を得た。

(実施例2) 実施例1のモルデナイトの代わりに、平均繊維系0.07~0.5μm、平均繊維長1~7μmの針状酸化チタン粉末を添加した以外は実施例1と同様に

して触媒を調製した。なお、スラリーの平均粒子径は1μmであった。

【0025】(実施例3) 実施例1のモルデナイトの代わりに、Ceを約0.5wt%イオン交換したZSM-5を添加した以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

(実施例4) 実施例1のモルデナイトの代わりに、Coを約3.5wt%イオン交換したZSM-5を添加した以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

10 【0026】(実施例5) 実施例1のモルデナイトの代わりに、Cuを約3.5wt%イオン交換したZSM-5を添加した以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

(実施例6) 実施例1のモルデナイトの代わりに、Inを約0.5wt%イオン交換したUSY(安定型Y型ゼオライト)を添加した以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

20 【0027】(実施例7) 実施例1で支持体白金を担持後、塩化イリジウム水溶液中に該担体を浸漬し、余分な水分を吹き払い、水素気流中で500℃で1時間還元処理した。イリジウムの量は1g/Lであった。続いて、該支持体を硝酸Cs水溶液中に浸漬し、硝酸Csを耐熱性無機酸化物層に担持させ、余分な液を吹き払った後、250℃で乾燥し、500℃で1時間焼成した。Csの担持量は0.05mol/Lであった。

【0028】(実施例8) 実施例7のイリジウムの代わりに、塩化ロジウムを用いる以外は、実施例7と同様にして触媒を調製した。ロジウムの量は0.2g/Lであった。

30 (実施例9) 実施例7のイリジウムの代わりに、硝酸パラジウムを用いる以外は、実施例7と同様にして触媒を調製した。パラジウムの量は0.5g/Lであった。

【0029】(実施例10) 実施例7でモルデナイトの代わりに、K型のフェリエライト(シリカアルミナ比約20)を用いる以外は、実施例7と同様にして触媒を調製した。

(実施例11) 実施例1と同様な操作により耐熱性無機酸化物層を形成した支持体を、メタタングステン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アンモニウムの混合水溶液中に浸漬し、余分な液を吹き払った後、250℃で乾燥し、500℃で1時間焼成した。W/Moの担持量は元素換算で各々0.05mol/Lであった。

【0030】(実施例12) 実施例11でメタタングステン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アンモニウムを用いる代わりに、バナジウムのシュウ酸水溶液を用いる以外は、実施例11と同様にして触媒を調製した。バナジウムの量は0.1mol/Lであった。

(実施例13) 実施例11でメタタングステン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アンモニウムを用いる代わりに、オキシ硝酸ジルコニウムを用いる以外は、実施例

11と同様にして触媒を調製した。ジルコニアの量は0.1mol/Lであった。

【0031】(実施例14) 実施例11でメタタングステン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アンモニウムを用いる代わりに、硝酸イットリウム水溶液を用いる以外は、実施例11と同様にして触媒を調製した。イットリウムの量は0.1mol/Lであった。

(実施例15) 実施例11でメタタングステン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アンモニウムを用いる代わりに、硝酸プラセオジウム水溶液を用いる以外は、実施例11と同様にして触媒を調製した。プラセオジウムの量は0.1mol/Lであった。

【0032】(実施例16) 実施例11でメタタングステン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アンモニウムを用いる代わりに、塩化金水溶液を用いる以外は、実施例11と同様にして触媒を調製した。金の量は0.1g/Lであった。

(実施例17) 実施例11でメタタングステン酸アンモニウム、およびモリブデン酸アンモニウムを用いる代わりに、硝酸銀水溶液を用いる以外は、実施例11と同様にして触媒を調製した。銀の量は0.1mol/Lであった。

【0033】(実施例18) 実施例1で調製例のHSTの代わりにバーナ火炎中に気化させた四塩化チタンと気化させた四塩化珪素を不活性ガス、空気、水素雰囲気中で反応させた(火炎法で調製した)シリカドーブアナターゼ型チタニアを用いる以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。このシリカドーブアナターゼ型チタニアは、BET比表面積は56m²/g、平均粒子径4μm、アナターゼ型の二酸化チタン構造であり、蛍光X線でのSiO₂の含有量は8wt%であった。

【0034】(実施例19) 実施例1のモルデナイト粉末30部の代わりにHST粉末30部を加える以外は実施例1と同様な方法で触媒を調製した。

(比較例1) セル数400セル/in²、直径11.7mm、長さ122mm(体積約1.3L)のコーディエライト製のモノリス支持体に、平均粒子径5μmの活性アルミナ粉末(100重量部)、アルミナ水和物(5重量部)、硝酸アルミニウム(1重量部)、イオン交換水

(150重量部)とからなるスラリーをコートして乾燥させた後、500℃で1時間焼成して、モノリス支持体

上に活性アルミナ層で形成される耐熱性無機酸化物の層(150g/L)を形成した。

【0035】続いてこの耐熱性無機酸化物層を担持したモノリス支持体をジニトロジアミノ白金酸水溶液に浸漬して白金を1.5g/L担持した。

(比較例2) 比較例1の活性アルミナ粉末およびアルミナ水和物の代わりに、平均粒子径3μmの二酸化チタン粉末を100重量部と、チタニアソルSTS-01を二酸化チタン換算で20部入れる以外は比較例1と同様にして触媒を調製した。

【0036】(比較例3) 比較例2の二酸化チタン粉末の量を90重量部にし、シリカ粉末を10重量部加える以外は比較例1と同様にして触媒を調製した。

(比較例4) 比較例2の二酸化チタン粉末の代わりに、アルミナを9wt%含みBET比表面積88m²/gの特許公報第2503370号記載の火炎法で調製したアナターゼ型の二酸化チタンを用いる以外は比較例2と同様にして触媒を調製した。

【0037】(比較例5) 比較例2の二酸化チタン粉末量を60部にし、シリカ粉末を10部、モルデナイト粉末を30部加える以外は、比較例2と同様にして触媒を調製した。

(耐久・評価方法) 3. 1リットルのDIターボ付きエンジンに触媒を取り付け、アイドル10分、2000rpmで40%負荷(入りガス温度で400℃)を10分、を1サイクルとして500時間運転した後、4000rpmのフルスロットル(入りガス温度で670℃)で50時間運転して耐久サンプルとした。

【0038】次に2.8リットルのDIターボ付きの車両に触媒を取り付け、堀場製作所製のシャシダイナモメータおよびダイリュウシヨントンネルを用い、国内の10.15モードを測定し、各HC、CO、NO_x、PMの浄化特性を触媒の有無で調査した。その後、触媒を取り出し、コート層を掻き取りBET比表面積劣化率

(D)、およびXRDにより触媒の状態を調査した。表1に各触媒の構成成分を、表2にその触媒の浄化率ならびに状態を示す。なお、表2中の初期の触媒は、実施例No. 1の耐久試験前の浄化率及び触媒層の状態を示す。

【0039】

【表1】

実施例 No	耐熱性無機塗料層の構成				融媒金属		無機塗料層量
	A層	B層	C層	添加成分	種類	量 (g/L)	コート 量(g/L)
1	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
2	シリコン-アクリル	針状シリカ	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
3	シリコン-アクリル	ZSM-5	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
4	シリコン-アクリル	ZSM-5	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
5	シリコン-アクリル	ZSM-5	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
6	シリコン-アクリル	UST	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
7	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
8	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
9	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
10	シリコン-アクリル	珪酸カルシウム	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
11	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	W/Mo	Pt	1.5	150
12	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	Y	Pt	1.5	150
13	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	Zr	Pt	1.5	150
14	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	Y	Pt	1.5	150
15	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	Pr	Pt	1.5	150
16	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	As	Pt	1.5	150
17	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	Ag	Pt	1.5	150
18	シリコン-アクリル	炭酸カルシウム	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
19	シリコン-アクリル	—	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
比較例							
1	珪酸ナトリウム	—	珪酸カルシウム	—	Pt	1.5	150
2	珪酸ナトリウム	—	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
3	シリコン-アクリル	—	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
4	珪酸ナトリウム、珪酸カルシウム	—	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150
5	珪酸ナトリウム	—	珪酸ナトリウム	—	Pt	1.5	150

【0040】

【表2】

実施例 No.	浄化率 (%)				触媒層の状態	
	HC	CO	NO _x	PM	D(%)	XRD
1	83	81	13	46	4	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
2	85	80	18	45	3	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
3	82	80	19	45	5	γ-γ'型 TiO ₂ , ZSN-5
4	85	81	14	46	7	γ-γ'型 TiO ₂ , ZSN-5
5	80	82	16	42	8	γ-γ'型 TiO ₂ , ZSN-5
6	84	79	21	40	7	γ-γ'型 TiO ₂ , USY
7	88	83	17	43	2	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
8	87	82	18	43	4	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
9	78	80	12	42	5	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
10	80	79	13	41	8	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
11	82	84	15	40	9	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
12	83	84	19	45	4	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
13	81	82	11	44	3	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
14	81	81	13	48	2	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
15	84	81	15	48	8	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
16	83	81	14	40	0	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
17	81	79	12	40	0	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
18	79	79	13	47	2	γ-γ'型 TiO ₂ , 針状 TiO ₂
19	75	79	12	40	8	γ-γ'型
初期	85	86	21	45	4	
比較例 1	43	65	0	20	40	一部硫酸アルミ化
比較例 2	47	67	-1	15	92	結晶化 (ルチル化)
比較例 3	42	60	0	18	89	結晶化 (ルチル化)
比較例 4	48	66	1	23	47	結晶化
比較例 5	53	67	3	23	45	結晶化

表2に示すように、本実施例の触媒の浄化率は、耐久試験をする前の初期の値に近く劣化が少ないことを示している。一方、比較例のモルデナイトあるいは針状チタニアを使用しない場合には、浄化率が低下し、触媒層の劣化の度合いを示す比表面積劣化率(D)が著しく大きくXRDでの結晶状態の観察により、チタニア層がシンタリングによって、結晶化(ルチル状化)していることが示された。しかし、実施例においては、比表面積劣化率(D)の値は小さく、また、XRDの観察からもチタニアはアナターゼ型を示していて、ほぼ耐久試験前の初期の触媒の状態および性能を示していることがわかる。 *

* 【0041】

【発明の効果】本発明のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒では、耐熱性無機酸化物層にシリカをドーブしたチタニアに針状酸化チタンあるいはゼオライトを主な成分として構成したことによりディーゼルエンジンの排ガスのような高温の条件下でもHC、CO、NO_x、バテイクュレートの高い浄化性能と耐久性を示す。これは触媒を担持した耐熱性無機酸化物層が阻大化しないためシリカドーブチタニアの作用である高い触媒性能が維持できることを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 笠原 光一
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キヤタ
ラー工業株式会社内
(72)発明者 古谷 寿伸
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 林 孝太郎
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72)発明者 植野 秀章
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内